

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-137534

(43)Date of publication of application : 14.05.2002

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

B41J 2/01

B41M 5/26

(21)Application number : 2000-332604

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.2000

(72)Inventor : FUJII HIROYUKI

(54) HEAT-SENSITIVE RECORDING SHEET FOR INK-JET PRINTING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-sensitive recording sheet for ink-jet printing which has chemical and water resistance and produces a high recording density and small amount of head refuse.

SOLUTION: A heat-sensitive recording layer is provided on the surface of a supporting body, while an ink-receiving layer having a haze degree of 40% or less is provided on the surface of the heat-sensitive recording layer.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-137534

(P2002-137534A)

(43) 公開日 平成14年5月14日 (2002.5.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーム* (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 2 H 0 2 6
B 4 1 M 5/26		B 4 1 M 5/18	B 2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2000-332604(P2000-332604)	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(22) 出願日	平成12年10月31日 (2000. 10. 31)	(72) 発明者	藤井 博行 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		(74) 代理人	100090918 弁理士 泉名 謙治 (外2名)
		Fターム (参考)	2C056 EA13 FC06 2H026 BB02 BB21 FF01 FF13 2H086 BA15 BA33 BA34 BA41

(54) 【発明の名称】 インクジェット印刷が可能な感熱記録用シート

(57) 【要約】

【課題】 インクジェット印刷ができ、かつ耐薬品性、耐水性を有し、高速印字の場合も、記録濃度が高くヘッドかすの発生が少ない感熱記録用シートを提供する。

【解決手段】 支持体の表面に感熱記録層を有し、該感熱記録層の表面に、ヘイズ度が40%以下であるインク受容層を有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体の表面に感熱記録層を有し、該感熱記録層の表面に、ヘイズ度が40%以下であるインクジェット印刷が可能なインク受容層を有することを特徴とする感熱記録用シート。

【請求項2】前記感熱記録層は、塩基性染料と酸性顔色剤とを含み、かつ厚みが1～50 $\mu$ mであり、前記インク受容層の厚みが1～50 $\mu$ mである請求項1に記載の感熱記録用シート。

【請求項3】前記インク受容層は、アルミナゾル、シリカゾルまたはシリカ・アルミナ複合ゾルと結着剤とを含む請求項1または2に記載の感熱記録用シート。

【請求項4】前記インク受容層は、平均細孔半径が3～25nmであり、細孔容積が0.3～2.0cm<sup>3</sup>/gである請求項1、2または3に記載の感熱記録用シート。

【請求項5】前記支持体と前記感熱記録層との間に、断熱中間層を有する請求項1～4のいずれか一つに記載の感熱記録用シート。

【請求項6】前記断熱中間層が、その全質量に対して、鱗片状シリカを5質量%以上含む請求項5に記載の感熱記録用シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット印刷が可能であり、かつ耐薬品性、耐水性を有し、高速印字による場合にも、記録濃度が高く、さらにヘッドかすなどの発生が少ない感熱記録用シートに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、急速に普及しつつある、パソコン、デジタルカメラ、ファクシミリ、金銭出納機、計算機などの各種の電子機器のための記録方式としては、昇華型熱転写方式、インクジェット記録方式、静電転写方式、感熱記録方式など多種のものが知られている。なかでも感熱記録方式は、比較的簡便、安価であり、機器がコンパクトで、その保守も比較的容易であるため、ファクシミリ、金銭出納機、各種計算機などの幅広い分野において使用されている。

【0003】感熱記録方式は、発色剤と、該発色剤と接触して顔色する顔色剤とを、熱の付加により接触させて、発色像を得るようにしたものであるが、従来の感熱記録シートは、日常にも存在する種々の薬品に対しても敏感であり、それとの接触により容易に変色する性質があり、また耐水性も十分でなかった。さらに高速で記録した場合には、画像の品質が低下する傾向があった。しかし、最近における感熱記録方式の用途の多様化に伴い、耐薬品性、耐水性に優れ、また、高速で記録した場合も、記録感度に優れた高画質の画像が得られる感熱記録媒体が要求されてきている。

【0004】さらに、金銭出納機や計算機などでは、感

熱記録方式による印刷とともに、高速印刷、カラー印刷、多量印刷の点で優れるインクジェット印刷の両方の印刷ができる記録媒体が求められている。例えば、値札や名札などの場合、商品名や会社名などの共通項目をインクジェット印刷により記録したシートを作製し、その後さらに使用現場において、値段や個人名などの個々に異なる項目を感熱記録方式により簡便に記録する場合などが例示される。

【0005】しかしながら、従来、インクジェット方式と感熱記録方式の両方の印刷ができる記録媒体は未だ存在しておらず、しかも、薬品性、耐水性を有し、さらには、高速記録においても、高画質の画像が得られる感熱記録媒体は知られていない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、インクジェット印刷と感熱記録の2種類の印刷が可能であり、耐薬品性、耐水性を有し、さらに高速記録においても、記録感度に優れた高画質の画像が得られるとともに、表面強度が大きく、また記録時におけるヘッドかすなどの発生が少ないインクジェット印刷が可能な感熱記録用シートを提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、支持体の表面に感熱記録層を有し、該感熱記録層の表面に、ヘイズ度が40%以下であるインクジェット印刷が可能なインク受容層を有することを特徴とする感熱記録用シートを提供する。

【0008】本発明の感熱記録用シートでは、感熱記録層とインクジェット印刷が可能なインク受容層を有するので、感熱記録とともにインクジェットの両者の印刷ができるが、加えて重要なことは、感熱記録層の表面に存在するインク受容層は、特定の大きさの透明性を有するために感熱記録方式で印刷された印字画質は表面にインク受容層が存在していても悪影響受けることはない。また、表面のインク受容層は耐薬品性と耐水性を有するので、従来の感熱記録層のそのための難点が解消される。

【0009】さらに、本発明で、前記支持体と前記感熱記録層との間に、断熱中間層を存在させた感熱記録シートは上記の特性に加えて、高速の感熱記録方式においても印字画質に優れ、大きい記録濃度を有することができ、かつ、高速記録において要求される、大きい表面強度を有し得る。特に、断熱中間層が鱗片状シリカを含有する場合には、自己成膜性を有し、結着剤なしでも層形成が可能になるので感熱記録層の感度の増大をもたらす、優れた印字画素や記録濃度が得られる。この場合、前記断熱中間層は一種の断熱層として作用するため少ないエネルギーでも感熱し、感熱記録密度が向上するものと思われる。以下に本発明の感熱記録用シートについてさらに詳しく説明する。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明の感熱記録用シートに用いる支持体としては、好ましくは、パルプを主成分とする紙基材が使用される。紙基材としては、特に限定されるものではなく、パルプを、好ましくは、70質量%以上、特に、80質量%以上含むものが適切である。例えば、塗工紙分野で使用される酸性紙、中性紙などが好ましく使用される。紙基材を構成するパルプとしては、針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、針葉樹および広葉樹の混合パルプを主成分とした天然パルプが好ましく使用される。それらは、クラフトパルプ、サルファイトパルプ、ソーダパルプなどの晒パルプの状態で使用される。更には、天然パルプのほか、合成繊維や合成パルプを配合した紙基材も使用できる。

【0011】支持体の厚みは、用途に応じて選択されるが、坪量として、 $30 \sim 300 \text{ g/m}^2$ であるのが好ましく、特に、 $40 \sim 250 \text{ g/m}^2$ が好ましい。上記支持体には、各種添加剤、例えば、填料、サイズ剤、紙力増強剤、PH調整剤、歩留まり向上剤などを含むことができる。

【0012】また、本発明における支持体としては、その片面または両面に顔料と結着剤からなる顔料塗工層を有する紙基材、例えば、コーテッド紙であってもよい。コーテッド紙としては、好ましくは、例えば、アート紙、コート紙、キャストコート紙、マットアート紙、ダルアート紙、スーパーアート紙、スーパーダルアート紙などの片面又は両面塗工品が挙げられる。

【0013】本発明においては、上記支持体の表面に、感熱記録層が形成されるが、支持体と感熱記録層との間に、好ましくは、断熱中間層が形成される。断熱中間層が形成されると、感熱層に加えられた熱が断熱中間層で断熱されるために高速の感熱記録においても印字画質に優れ、大きい記録濃度を有することができ、かつ、高速記録において要求される、大きい表面強度を有し得る。

【0014】断熱中間層を形成する材料としては、カオリン、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、サチンホホワイト、二酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、硫化亜鉛、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、加水ハロイサイト、シリカ、アルミナ、アルミナ水和物などの無機顔料、尿素樹脂系、メラミン樹脂系、スチレン系、アクリル系ピグメントなどの有機顔料が挙げられる。

【0015】断熱中間層の形成に使用される上記顔料としては、なかでも、鱗片状シリカが好適に使用される。ここで、鱗片状シリカは、二酸化ケイ素で形成される厚みがナノサイズの極めて薄い鱗片状の1次粒子のことをいい、本発明では、通常は、かかる鱗片状の1次粒子が複数枚平行的に重なり合った積層構造の2次粒子の形態で、水中に分散したスラリーの状態で使用される。鱗片

状のシリカは、厚みが $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、該厚みに対する鱗片板の最大長さの比率（アスペクト比）が10以上が入手性や経済性の点で好ましい。鱗片状のシリカを含むスラリーは、基材に塗布、乾燥すると粒子同士が極めて強く結着し、自己成膜性を有する。

【0016】断熱中間層の形成には、鱗片状シリカを単独で使うことができるが、該鱗片状シリカの含有量は、断熱中間層の全顔料中に、固形分換算で5質量%以上が好ましく、特に好ましくは、10質量%以上である。これよりも小さい含有量の場合には、感熱向上効果が不十分であり、本発明の効果が達成されない。なかでも、かかる含有量は、 $40 \sim 100$ 質量%が好適である。

【0017】上記断熱中間層を形成する場合、上記のように鱗片状シリカのときは、必ずしも必要ないが、必要に応じて、結着剤を使用することができる。該結着剤としては、でんぷんまたはその変性物、ポリビニルアルコールまたはその変性物、スチレン・ブタジエンゴムラテックス、ニトリル・ブタジエンゴムラテックス、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドなどの水溶性重合体、アルコール可溶性の重合体またはこれらの重合体の混合物などを用いることができる。結着剤は、上記顔料100質量部に対して、好ましくは、 $1 \sim 30$ 質量部、特に、 $3 \sim 15$ 質量部含まれるのが適切である。

【0018】支持体に断熱中間層を形成する手段は、顔料および必要に応じて、結着剤、消泡剤などを含むスラリーを支持体の表面に塗布することにより実施するのが好ましい。スラリーを支持体上に塗布する手段としては、ロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、コンマコーター、グラビアコーター、ダイコーター、カーテンコーター、スプレーコーター、スライドダイコーターなどを用いて塗工し、乾燥する方法を採用することができる。

【0019】本発明における支持体上に設けられる断熱中間層の厚みは、上記のように、感熱記録層の厚みとの関係でも決定され、例えば、感熱記録層の厚みが小さい場合には小さい厚みを使用される。通常、断熱中間層の厚みは、乾燥後の厚みとして、好ましくは、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、特に、 $3 \sim 20 \mu\text{m}$ が好適である。

【0020】支持体に断熱中間層が形成された後、かかる断熱中間層の表面には、感熱記録層が形成される。感熱記録層に含まれる発色剤と顕色剤の組み合わせについて、本発明では特に限定されるものではなく、熱の付加により両者が接触して顕色反応を起すものであればいずれをも使用できる。好ましい組み合わせの例としては、無色ないし淡色の塩基性染料と有機または無機の酸性物質との組み合わせ、ステアリン酸第二鉄などの高級脂肪

酸金属塩と没食子酸などのフェノール類との組み合わせ、など挙げられる。なかでも、本発明の断熱中間層は、前者の無色ないし淡色の塩基性染料と有機または無機の酸性物質との組み合わせを使用する感熱記録層において優れた効果を発揮する。

【0021】上記の無色ないし淡色の塩基性染料としては、3-メチルアミノ-7-メトキフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジ(N-ブチル)アミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオランなどの各種フルオラン系染料、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリドなどのトリアリールメタン系染料、ジフェニルメタン系染料、チアジン系染料、スピロ系染料、ラクタム系染料などの一種または二種以上が使用される。

【0022】かかる塩基性染料と組み合わせて使用される顔色剤である、有機または無機の酸性物質としては、4-フェニルフェノール、4,4-イソプロピルジフェノール、ノボラック型フェノール樹脂、4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジ- $\alpha$ -メチルベンジルサルチル酸などの芳香族カルボン酸、フェノール性化合物、またはこれらの亜鉛、マグネシウムなどの多価金属の塩の一種または二種以上が使用される。これらの酸性物質の使用量は、上記塩基性染料100質量部に対して、好ましくは100~700質量部、特に、150~400質量部が好適である。

【0023】感熱記録層を形成する場合、上記の塩基性染料などの発色剤と顔色剤は、水などの水性媒体を分散媒体とし、ボールミルなどを使用して十分に攪拌、混合して塗布用のスラリーが調製される。スラリー中には、好ましくは、結着剤が添加される。該結着剤としては、上記断熱中間層の形成する場合に記載したのと同じようなものが使用できる。結着剤は、スラリー中の固形分100質量部に対して、好ましくは、1~30質量部、特に、3~15質量部含まれるのが好適である。

【0024】上記感熱記録層を形成するスラリー中には、さらに各種の助剤を含有させることができる。例えば、分散剤、消泡剤、着色染料、蛍光染料、さらには、記録ヘッドへのカスの付着を改善するためにカオリン、クレイ、タルク、炭酸カルシウム、焼成クレイ、酸化チタン、珪藻土、無水シリカなどの無機顔料、ポリスチレン、ポリエチレンパウダーなどの有機顔料、記録機器や記録ヘッドと接触によってステッキングなどを生じないようにするステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ポリエチレン、パラフェンワックスなどの分散液、紫外線を吸収させるためのベンゾトリアゾール類、ベンゾフェノン類、熱感度を増加させるためのシュウ酸エステル類などの熱可塑性物質などが挙げられる。

【0025】本発明において、上記スラリーを塗布して感熱記録層を形成する手段は、上記した断熱中間層の形

成と同様な塗工方法を用いて塗工し、乾燥する方法を採用することができる。かくして形成される感熱記録層は、乾燥後の厚みとして、好ましくは、1~50 $\mu$ mが採用される。この厚みが1 $\mu$ mに満たない場合は感熱記録層としての効果が発現し難く、一方、50 $\mu$ mを超える場合は、効果が飽和し不経済なので好ましくない。なかでも、厚みは、2~10 $\mu$ mであるのが適切である。

【0026】このようにして形成された感熱記録層の表面上に、次いで、ヘイズ度が40%以下であるインク受容層を形成する。本発明において、ヘイズ度とは、ポリエチレンテレフタレート of 透明なフィルム上に形成されたインク受容層のヘイズ度から前記透明なフィルム自体のヘイズ度を差し引いた値をいう。本発明でインク受容層のヘイズ度が40%を超える場合には、感熱記録による発色濃度が低下してしまう。なかでも、ヘイズ度は、20%以下であると特に好ましい。

【0027】かかるインク受容層を形成する材質としては、各種のものが使用できるが、なかでも、シリカゾル、アルミナゾル、またはシリカ・アルミナ複合体ゾルの使用が好ましい。この場合、アルミナとしては、インクを良く吸収、定着することなどから、アルミナ水和物が好ましく、特に、ペーマイト( $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ,  $n=1\sim1.5$ )が好ましい。シリカゾルまたはアルミナゾルを使用する場合、それらの2次粒子の直径が1 $\mu$ m以下であるとインク受容層が透明であり、感熱記録シートとしての発色度が低いために好ましい。

【0028】シリカ・アルミナ複合体におけるシリカは、その1次粒子が球状で、その平均粒子直径が2~200nmであることが好ましい。上記シリカの1次粒子の平均粒子直径のさらに好ましい範囲は5~100nmである。なお、シリカの1次粒子の平均粒子直径は、レーザー散乱粒度分析計(大塚電子社製、商品名: LPA3000/3100)で測定したものである、また、シリカアルミナ複合体における凝集粒子の平均直径は、シリカの1次粒子の平均直径の2倍以上であることが好ましい。通常のシリカゾルは、安定性と分散性を良くするために、凝集粒子を含まないように製造されているが、本発明で用いるシリカアルミナ複合体は積極的に凝集粒子を形成させたものが好ましい。

【0029】シリカアルミナ複合体における凝集粒子の平均粒子直径は、1000nm以下であることが好ましい。凝集粒子の平均直径が1000nmを超える場合は、キセロゲルにしたときの透明性が低下して、インク受容層のヘイズ度が高くなるだけでなく、色素の定着性も低下するので好ましくない。凝集粒子の平均粒子直径が500nm以下である場合は透明性がさらに良好であるので好ましい。

【0030】インク受容層は、十分なインク吸収性を有し、かつ透明性を有するために、その細孔構造について、平均細孔半径が好ましくは、3~25nmであり、

7  
細孔容積が $0.3 \sim 2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ であることが好ましい。かくすることによりインク受容層の透明性を高くすることができインクジェット印刷による画質とともに、感熱記録による画質や色濃度を大きくし鮮明にできるとともに鮮明な画像が得られる。なかでも、平均細孔半径が特に、 $5 \sim 15 \text{ nm}$ であり、細孔容積は特に $0.5 \sim 1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ であるのが好ましい。なお、本発明における細孔半径分布は、窒素吸脱着法により測定される。

【0031】インク受容層に用いられる結着剤としては、断熱中間層や感熱記録層の形成において記載したのと同じものが使用できるが、なかでも、本発明では、インク吸収性や耐水性が良好であることから、ポリビニルアルコールまたはその変性物の使用が好ましい。結着剤は、インク受容層における上記顔料100質量部に対して、好ましくは、1～30質量部、特に、3～15質量部含まれるのが適切である。

【0032】本発明において、インク受容層の厚みは、インク吸収性、層の強度、用途などに応じて選択されるが、乾燥後の厚みとして、好ましくは、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ が採用される。厚みが $1 \mu\text{m}$ に満たない場合はインク受容層としての効果が発現し難く、一方、 $50 \mu\text{m}$ を超える場合は、透明性や強度が低下するおそれがあるので好ましくない。なかでも、インク受容層の厚みは、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ であると好適である。

【0033】支持体にインク受容層を設ける手段は、例えば、顔料に好ましくは結着剤を加えてスラリー状とし、断熱中間層や感熱記録層を形成する場合に記載したのと同じ塗工手段を用いて塗工し、乾燥する方法を採用することができる。

【0034】このようにして形成された感熱記録シートのインク受容層の表面に対しては適宜の表面処理をすることができる。かかる表面処理としては、スーパーカレンダー、グロスカレンダーなどの装置を使用し、温度が好ましくは、 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ 、特に、 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 、圧力が好ましくは、 $50 \sim 400 \text{ kN/m}$ 、特に、 $100 \sim 250 \text{ kN/m}$ にてロール間を通過させることによるカレンダー処理により光沢性を付与してもよい。

【0035】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、勿論これらに限定されるものではない。なお、以下において、例1～例3、例7及び例8は、本発明の実施例であり、例4～例6は、比較例である。また、例中の「部」は特に言及しない限り、「質量部」を示す。「%」は、特に言及しない限り「質量%」を示す。

【0036】〔例1〕坪量 $50 \text{ g/m}^2$ の上質紙の片側の表面に、下記の感熱記録層処方1を、バーコーターを用いて、乾燥後の厚みが $5 \mu\text{m}$ となるように塗工し、 $120^\circ\text{C}$ にて2分間乾燥することにより感熱記録用シート

を製造した。

【0037】感熱記録層処方1：

A液：3-（N-メチルシクロヘキシルアミノ）-6-メチル-7-アミノフルオラン12部、10%のポリビニルアルコール水溶液18部、水30部、

B液：4,4'-イソプロピリデンジフェノール40部、ステアリン酸アמיד20部、10%のポリビニルアルコール水溶液90部、水50部、

A液、B液とも別々のボールミルで24時間粉碎した

10 後、こらを次の組成で混合した。A液：20部、B液：60部、炭酸カルシウム：20部、10%のポリビニルアルコール水溶液：70部、水：60部。

【0038】上記で得られた感熱記録用シートの感熱記録層の表面に、下記のインク受容層処方1のスラリーを、バーコーターを用いて、乾燥後の厚みが $10 \mu\text{m}$ となるように塗工し、 $120^\circ\text{C}$ にて2分間乾燥することにより、平均細孔半径が $11 \text{ nm}$ で、細孔容積が $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ のインク受容層を表面に有する感熱記録用シートを製造した。

【0039】インク受容層処方1：

20%のアルミナゾル：100部、10%のポリビニルアルコール（クラレ社製、商品名：PVA-124）：20部。

なお、上記で使用したアルミナゾルは次のようにして製造した。 $95^\circ\text{C}$ に加熱したポリ塩化アルミニウムと水からなる液にアルミン酸ナトリウム溶液を添加し、熟成したスラリーをイオン交換水で洗浄し、再び $95^\circ\text{C}$ に昇温し、酢酸を添加して、解膠と濃縮を行ない、超音波振動を処理を施してアルミナゾルを得た。

30 【0040】〔例2〕例1において、インク受容層処方1の代わりに、下記のインク受容層処方2のスラリーを使用した他は、例1と同様にして実施することにより、平均細孔半径が $20 \text{ nm}$ で、細孔容積が $0.87 \text{ cm}^3/\text{g}$ のインク受容層を有する表面に感熱記録用シートを製造した。

【0041】インク受容層処方2：

20%のシリカ・アルミナ複合体ゾル：100部、10%のポリビニルアルコール（クラレ社製、商品名：PVA-124）：20部。

40 【0042】なお、上記で使用するシリカ・アルミナ複合体ゾルは次のようにして製造した。容積2リットルのガラス製反応器に、3号ケイ酸ソーダ溶液（ $\text{SiO}_2$ 濃度：28.84質量%、 $\text{Na}_2\text{O}$ ：濃度9.31質量%）554.8gおよびイオン交換水1042.9gを入れ、攪拌しながら $5 \text{ mol/L}$ の塩酸295.0gを4時間かけてゆっくりと添加した。その後、 $80^\circ\text{C}$ に昇温し、 $80^\circ\text{C}$ で4時間攪拌しながら熟成しシリカヒドロゲルを得た。このシリカヒドロゲル中には粒子直径数mmの粗大粒子があったので、コロイドミルと超音波分散機を用いて平均粒子直径が $42 \mu\text{m}$ となるまで粉碎し

た。

【0043】この粉碎したシリカヒドロゲルを、再び容積2リットルのガラス製反応器に入れて攪拌しながら80℃に昇温し、シリカヒドロゲル中の $\text{SiO}_2$ の質量に対するポリ塩化アルミニウム中の $\text{Al}_2\text{O}_3$ の質量比が100:22となる量のポリ塩化アルミニウム水溶液（多木化学社製、商品名：タキバイン#1500。アルミニウム濃度が $\text{Al}_2\text{O}_3$ に換算して23.6質量%、Cl濃度8.1質量%、塩基度84%）を、約10分間かけて徐々に添加した。添加終了後、1時間攪拌しながら80℃に保持した後、室温に冷却し、シリカヒドロゲルと酸性アルミニウム塩とを混合した溶液を得た。

【0044】この常温の反応液に5mol/Lの水酸化ナトリウム溶液を加えて、反応液のpHを7.7に調整した後、限外濾過装置を用いて、イオン交換水を添加しながら液の量を一定に保ちつつ、濾液の電導度が20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下に低下するまで限外濾過することにより精製した。

【0045】次いで、この精製した溶液に10質量%濃度のアミド硫酸溶液を添加してpHを4.0とし、減圧下で加熱濃縮し冷却した後、再び10%質量濃度のアミド硫酸溶液を添加してpHを4.0に調整してシリカアルミナ複合ゾルを得た。

【0046】【例3】例1において、インク受容層処方1のスラリーの塗工量を、インク受容層の乾燥後の厚みを5 $\mu\text{m}$ になるようにせしめた他は、例1と同様にして実施することにより、表面にインク受容層を有する感熱記録用シートを製造した。

【0047】【例4】例1において、インク受容層処方1の代わりに、下記のインク受容層処方3のスラリーを使用した他は、例1と同様にして実施することにより、インク受容層を表面に有する感熱記録用シートを製造した。

【0048】インク受容層処方3：50%のカオリン（ENGELHARD社製、商品名：ULTRA WH1TE90、直径2 $\mu\text{m}$ 以下の粒子が92%）：100部、48%のスチレン・ブタジエン共重合体ラテックス（住友エービエスラテックス社製、商品名：SN-307）：10部。

【0049】【例5】例1において、インク受容層処方1の代わりに、下記のインク受容層処方4のスラリーを使用した他は、例1と同様に実施することにより、表面にインク受容層を有する感熱記録用シートを製造した。

【0050】インク受容層処方4：10%の無定形シリカ（水澤化学工業社製、商品名：ミズカシルP78A、平均粒子直径3.3 $\mu\text{m}$ ）：100部、7%のポリビニルアルコール（クラレ社製、商品名：R-1130）：50部。

【0051】【例6】例1において、インク受容層を表

面に形成しない感熱記録用シートを製造した。

【0052】【例7】例1において、支持体の表面に感熱記録層を形成する前に、同じ支持体の片側の表面に、固形分濃度が15%の鱗片状シリカ（洞海化学工業社製、商品名：サンラプリーLFS、面径2~5 $\mu\text{m}$ 、厚み0.01~0.5 $\mu\text{m}$ 、アスペクト比10~500）の分散液100部からなるスラリーを、パーコーターを用いて、乾燥後の厚みが8 $\mu\text{m}$ となるように塗工し、120℃にて、2分間乾燥することにより断熱中間層を形成した。このシートの表面に感熱記録層およびインク受容層を例1と全く同様に実施することにより、表面にインク受容層を有する感熱記録シートを製造した。

【0053】【例8】例1において、インク受容層処方1の代わりに、下記のインク受容層処方5のスラリーを使用した他は、例1と同様にして実施することにより、平均細孔半径が25nmで、細孔容積が0.98 $\text{cm}^3/\text{g}$ のインク受容層を表面に有する感熱記録用シートを製造した。

【0054】インク受容層処方5：20%のアルミナゾル（実施例1と同様に製造）：100部、10%の無定形シリカ分散液（水澤化学工業社製、商品名：ミズカシルP78A、平均粒子直径3.3 $\mu\text{m}$ ）：200部、10%のポリビニルアルコール（クラレ社製、商品名：PV A-124）：80部。

【0055】上記例1~例8の8種類の感熱記録用シートについて、感熱プリンター（大倉電機社製、商品名：感熱紙動発色装置TH-PMD）を使用し、印字パルス時間3msで記録し、その記録濃度をマクベス濃度計（マクベス社製、商品名：RD-918）で測定した。

【0056】また、耐薬品性については、紙管の上にラップフィルム（三井化学社製、商品名：KMA-W）を3重に巻きつけた表面に前期感熱プリンターを使用して印刷したものを巻きつけ、さらにその上にラップフィルムを3重に巻きつけた後、室温で24時間放置して退色性の有無とその程度を以下の3段階で評価した。

○：ほとんど変化なし、△：僅かに退色している、×：顕著に退色した。

【0057】また、インクジェット印刷は、インクジェットプリンター（セイコー・エプソン社製、商品名：PM-750）を使用して、100%黒印刷を行い、得られた印刷物について、発色濃度を前記マクベス濃度計で測定した。なお、インクが定着せず測定できないものについては×とした。また、吸収性については、目視で定性的に以下の3段階で評価した。

○：ほとんど変化なし、△：僅かに退色している、×：顕著に退色した。

上記の結果を表1に示した。

【0058】

【表1】



	感熱記録特性		インクジェット記録特性		
	発色濃度	耐薬品性	発色濃度	吸収性	ヘイズ度
例1	1.32	○	1.98	○	4.8
例2	1.35	○	1.87	○	4.2
例3	1.45	△	1.76	△	3.6
例4	1.27	○	×	×	82.9
例5	1.05	△	1.65	○	75.6
例6	1.36	×	×	×	—
例7	1.48	○	1.92	○	4.8
例8	1.22	○	1.82	○	32.8

【0059】表1に示されるように、本発明の感熱記録用シートである例1～例3、例7及び例8のシートは、比較例である例4～例6のシートに比べて、いずれの特性においても優れていることがわかる。

【0060】

【発明の効果】本発明によれば、高速記録においても低濃度か高濃度に至る全領域において、記録感度に優れた高画質の画像が得られるとともに、かつかかる高速の記録において要求される表面強度が大きい感熱記録シートが提供される。